

METHOD FOR REFINING IMPURE AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION

Publication number: JP8143303 (A)

Publication date: 1996-06-04

Inventor(s): SUGIHARA YASUO; SHIMOKAWA SHIGEKI

Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO

Classification:


- international: **C01B15/013; C01B15/00;** (IPC1-7): C01B15/013

- European:

Application number: JP19890257118 19891003

Priority number(s): JP19890257118 19891003; JP19880326190 19881226

Also published as:

 JP2800043 (B2)

Abstract of **JP 8143303 (A)**

PURPOSE: To refine an impure aq. hydrogen peroxide soln. and to obtain an aq. hydrogen peroxide soln. having extremely high quality, especially which can be used for the production of LSIs by allowing the impure aq. hydrogen peroxide soln. to pass through a cation exchange resin layer, a halogen-contg. porous resin layer and an anion exchange resin layer for contact treatment. **CONSTITUTION:** An impure aq. hydrogen peroxide soln. is refined by allowing the soln. to pass through (1) a cation exchange resin layer, a halogen-contg. porous resin layer and an anion exchange resin layer in this order, or (2) a halogen-contg. porous resin layer, a cation exchange resin layer and an anion exchange resin layer, or (3) a halogen-contg. porous resin layer and a cation/ anion mixture resin layer in this order to bring the soln. into contact with each resin.; By this refining method, an extremely high purity hydrogen peroxide having ≤ 5 ppb metal cation content, ≤ 10 ppb anion content, and ≤ 5 ppb org. impurities can be obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143303

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 15/013

審査請求 未請求 請求項の数9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平1-257118

(22) 出願日 平成1年(1989)10月3日

(31) 優先権主張番号 特願昭63-326190

(32) 優先日 昭63(1988)12月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 999999999

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 杉原 康夫

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社本社研究所内

(72) 発明者 下川 茂喜

三重県四日市市日永東2-4-16 三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(74) 代理人 弁理士 小堀 貞文

(54) 【発明の名称】 不純過酸化水素水溶液の精製法

(57) 【要約】

電子出願以前の出願であるので

要約・選択図及び出願人の識別番号は存在しない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純過酸化水素水溶液を

(1)カチオン交換樹脂層、ハロゲン含有多孔性樹脂層及びアニオン交換樹脂層にこの順序で、または

(2)ハロゲン含有多孔性樹脂層、カチオン交換樹脂層及びアニオン交換樹脂層にこの順序で、または

(3)ハロゲン含有多孔性樹脂層及びカチオン／アニオン混床樹脂層にこの順序で通過せしめ、該水溶液を各樹脂と接触処理せしめることを特徴とする、過酸化水素水溶液の精製法。

【請求項2】 該カチオン交換樹脂は交換基として SO_3H 基を有するカチオン交換樹脂である請求項1記載の精製法。

【請求項3】 該アニオン交換樹脂は交換基として第4級アンモニウム基であって且つ該基は炭酸塩または重炭酸塩の形で有する請求項1記載の精製法。

【請求項4】 該ハロゲン含有多孔性樹脂は、約10～約40重量%のハロゲンを含有しているハロゲン含有多孔性樹脂である請求項1記載の精製法。

【請求項5】 該ハロゲン含有多孔性樹脂は、約200～約600 m^2/g の比表面積を有するハロゲン含有多孔性樹脂である請求項1記載の精製法。

【請求項6】 該不純過酸化水素水溶液は、約10～約70重量%の濃度の過酸化水素を含有している請求項1記載の精製法。

【請求項7】 該不純過酸化水素水溶液は、有機不純物を全有機炭素量として高々約500 mg/l の濃度で含有している請求項1記載の精製法。

【請求項8】 精製された過酸化水素水溶液は、いずれの金属カチオンも5ppb以下、いずれのアニオンも10ppb以下且つ有機不純物は全有機炭

素量として5ppm以下含有する請求項1記載の精製法。

【請求項9】 該不純過酸化水素水溶液は、アントラキノン法によって製造されたものである請求項1記載の精製法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は不純過酸化水素水溶液を精製して、金属カチオン、アニオン及び有機不純物のいずれも極めて微量しか含有しない高度に精製された過酸化水素水溶液を得る方法に関する。

(従来の技術)

過酸化水素水溶液は、反応試剤としてのみならず漂白、化学研摩などの多くの分野で広く利用されている。近年半導体製造の分野において、ウエハーの洗浄、エッチングなどの分野への過酸化水素水の利用が増大し、これに伴って、極めて高純度の過酸化水素水溶液が要求される様になった。

すなわち、半導体の製造、殊に超LSIの製

造において、最近その記憶容量と素子数が増加し大集積化すると共に、それにつれて最小パターン寸法は極めて微細化されて来ている。このような超LSIの洗浄に使用するための過酸化水素水溶液中に不純物や微粒子が存在すると、それらが膜上に付着し、酸化膜厚が薄くなったりと、 SiO_2 膜の耐圧性が劣化する原因となる。更に不純物や微粒子がSi基板上拡散するとリーク電流が増加したり、また担体の寿命が短くなり、製品としてのLSIの歩留りの低下や特性の劣化を招くことになる。

従って、半導体の製造において、微粒子のみならずイオンを極めて僅かしか含有しない高純度の過酸化水素水溶液の開発が要求されている。

このように半導体製造の分野では、使用する薬剤中の不純物が製品の品質に重要な影響を与えるので可能な限り不純物の少ないものが望まれており、殊に洗浄に使用される過酸化水素水溶液は、如何なる種類の金属カチオンも5ppb($\mu\text{g}/\text{Kg}$)以下であり、また如何なる種類の

アニオンも10ppb以下であり且つ有機不純物は全有機炭素量として5ppm(mg/Kg)以下の極めて高純度のものが要求されている。

一方、現在過酸化水素は、工業的にはアンスラキノンの自動酸化により主として製造されている(以下この方法を“アンスラキノン法”という)。このアンスラキノン法により製造された過酸化水素水溶液中には、微量の有機不純物が含まれており、その量は普通全有機炭素量として約10 mg ～500 mg/l 程度である。

さらに、製造装置や貯蔵装置からの溶出、安定剤の添加などによって約5ppb～約10ppm程度の種々の金属カチオン及び約10ppb～

約10ppm程度の種々のアニオンを不純物として通常含有している。

前述した不純物を除去して精製された過酸化水素水溶液を得る方法は、従来下記に示すいくつかの方法が知られており、その一部は実際に実施されている。

(a)日本特許公告28-3816号公報

この公報には過酸化水素水溶液をスルホン化芳香族炭化水素系カチオン交換樹脂に接触せしめ、主として金属カチオンを除去する方法が記載されている。

(b)米国特許第3297404号明細書

この米国特許には、第4級アンモニウム基を有するアニオン交換樹脂を使用して過酸化水素水溶液中のアニオン不純物を除去する方法が記載され、上記第4級アンモニウム基は炭酸塩及び／又は重炭酸塩の形で使用することが記載されている。

(c)日本特許公告46-26095号公報

この公報には、スチレンを重合し、ジビニルベンゼンで架橋させて得た網目状分子構造を有し且つイオン交換基を有しない樹脂を使用して過酸化水素水溶液中の有機不純物を吸着除去する方法が記載されている。

(d)日本特許公開63-156004号公報

この公報には、真比重が1.1~1.3のハロゲン含有多孔性樹脂を使用して過酸化水

素水溶液中の有機不純物を吸着除去する方法が記載されている。

しかしながら、前記した公知の精製法を用いても、半導体、殊にLSIの製造に使用しうる高品質の過酸化水素水溶液を得ることはできない。すなわち、いずれの金属カチオンも5ppb以下、いずれのアニオンも10ppb以下で、且つ有機不純物は5ppm以下を満足する高品質の過酸化水素水溶液は、上記公知の方法を使用しても達成されない。

例えば、前記したカチオン交換樹脂を使用する方法によれば、金属カチオン不純物は除去できるが、該樹脂の交換基である SO_3H 基の一部が過酸化水素の作用により劣化され SO_4 イオンとなって溶出するため、アニオン不純物はむしろ増加することになる。

また前記ハロゲン含有多孔性樹脂を使用する方法は、有機不純物を除去する方法としては好適であるが、該樹脂に起因するハロゲンの一部が溶出し、アニオン不純物は却って増加するこ

とになる。

一方いくつかの種類のイオン交換樹脂を組合せる過酸化水素水溶液の精製法も提案されている。例えばポーランド特許第55,378号明細書には、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂及びカチオン／アニオン混床樹脂にこの順序で過酸化水素水溶液を接触処理する方法が記載されているが、この方法によれば有機不純物の除去はできない。

以上、従来知られた方法では、金属カチオン、アニオン及び有機不純物の全てを前記した如き一定量以下含有する高品質の過酸化水素水溶液を得ることは不可能であった。

(発明の目的)

そこで本発明の第1の目的は、不純過酸化水素水溶液を精製して極めて高品質の水溶液を提供することにある。

本発明の第2の目的は、半導体、殊にLSIの製造に使用しうる高品質の過酸化水素水溶液を得る精製法を提供することにある。

本発明の他の目的は、不純過酸化水素水溶液から、いずれの金属カチオンも5ppb以下、いずれのアニオンも10ppb以下且つ有機不純物は全有機炭素量として5ppm以下である高純度の過酸化水素水溶液を得る精製法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、前記した高品質の過酸化水素水溶液を工業的に有利な手段で得る方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、以下の説明から一層明らかとなるであろう。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的及び利点は、不純過酸化水素水溶液を、

(1)カチオン交換樹脂層、ハロゲン含有多孔性樹脂層及びアニオン交換樹脂層にこの順序で、または

(2)ハロゲン含有多孔性樹脂層、カチオン交換樹脂層及びアニオン交換樹脂層にこの順序で、または

(3)ハロゲン含有多孔性樹脂層及びカチオン／アニオン混床樹脂層にこの順序で通過せしめ、該水溶液を各樹脂と接触処理せしめることを特徴とする、過酸化水素水溶液の精製法により達成されることがわかった。

本発明の精製法の対象となる不純過酸化水素水溶液は、如何なる製造方法によって得られたものであってもよいが、通常好ましいのはアン

トラキノン法によって製造されたものである。アントラキノン法は、一般に2-アルキルアントラキノン水を不溶性の溶媒中で水素化触媒の存在下水素化して対応するアントラヒドロキノとし、触媒を分別した後、酸素又は空気により酸化することによって元のアントラキノンを再生すると共に、過酸化水素を得、これを水で抽出することによって粗過酸化水素水溶液が得られる。

かくして製造された粗過酸化水素水溶液は、減圧蒸発、精留によって精製乃至濃縮され、一般には約10～約70重量%、特に約20～約

60重量%の水溶液とされる。

このようにして得られた過酸化水素水溶液は、かなり精製されたものではあるが、製造過程で発生した有機不純物の他に、安定剤や反応装置、配管、貯蔵タンクなどからの溶出に起因する各種カチオン及びアニオンを含んでおり、このまゝでは半導体の製造における洗浄用途に使用することはできない。

すなわち、工業的に製造された過酸化水素水溶液中には、有機不純物の他に、例えばAl、Na、K、Ca、FeまたはCrの如き金属カチオン、

Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} または SO_4^{2-} の如きア

ニオンを含んでいる。これら金属カチオン及びアニオンは代表例であって、これら以外のものもより少量であるが含まれる。しかし本発明によればいずれの金属カチオン及びアニオンも目標値以下に除去することができる。

本発明によれば、精製すべき不純過酸化水素水溶液を下記(1)～(3)のいずれかの順序に従って、各樹脂層に通過させて、各々の樹脂中で各樹脂

と接触処理させることにより、高品質の過酸化水素水溶液を得ることができる。

(1)カチオン交換樹脂層→ハロゲン含有多孔性樹脂層→アニオン交換樹脂層

(2)ハロゲン含有多孔性樹脂層→カチオン交換樹脂層→アニオン交換樹脂層

(3)ハロゲン含有多孔性樹脂層→カチオン／アニオン混床樹脂層

前記本発明における精製法は、過酸化水素水溶液をカチオン樹脂、アニオン樹脂及びハロゲン含有多孔性樹脂の3種の樹脂の全てと接触させること、及びその接触の順序に特徴を有している。すなわち、最終的に接触される樹脂はアニオン交換樹脂であるか或いはアニオン／カチオン混床樹脂である。

かくして本発明の精製法は、前記(1)～(3)のいずれかの組合せに従って、過酸化水素水溶液を各樹脂層に通過せればよい。従って、前記(1)～(3)のいずれかの組合せを維持する限り本発明の目的を達成することができるが、さらに前記

(1)～(3)の処理の前に他の精製法や付加的なイオン交換樹脂層を組合せても差支えない。例えば(2)または(3)の組合せの前にカチオン交換樹脂接触処理を組合せることもできる。

本発明の精製法において、前記(1)、(2)または

(3)の組合せ中、好ましいのは、有機物が多い場合、カチオン交換樹脂の有機物による汚染を避けるために(2)が好ましい。又カチオン及びアニオンの濃度がそれぞれ100ppb以下の低濃度の場合、(3)の方法がカラムが少なくてすむうえ精製液の不純物も少なくて好ましい。

以下各樹脂層を形成する樹脂及び各樹脂層における過酸化水素水溶液と樹脂との接触条件について詳細に説明する。

カチオン交換樹脂層；

この樹脂層を形成する樹脂は、イオン交換基として SO_3H 基を有するものが使用される。このカチオン交換樹脂は一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体を硫酸でスルホン化することによって得られたものである。このカ

チオン交換樹脂として強酸性でありしかも架橋性の高い樹脂であることが好ましい。例えば、

アンバーライト[®]

の200C、200CT、2

52やダイヤイオン[®]

のPKシリーズ(例えば

PK224、PK228)などが挙げられる。

これらの樹脂は一般にはNaイオン形で市販されており、樹脂層を形成するにあたっては、硫酸又は塩酸などの強酸の水溶液を通過してHイオン形に変換して使用する。H形への変換は樹脂層に硫酸又は塩酸の水溶液を通過したのち、純水を通水して十分に水洗する方法で行なわれ

る。なお、アンバーライト[®] 200CHのよう

にHイオン形として市販されているものについては、そのまま使用することができる。

カチオン交換樹脂層に過酸化水素水溶液（以下単に水溶液と略すことがある。）を通過せしめる温度は、約30℃以下、好ましくは-10～20℃の範囲が適当である。30℃を超える

とイオン交換基（ SO_3H ）が溶出する割合が増加するので好ましくない。この樹脂層に通過さ

せる水溶液の空間速度（Space Velocity）は下記式で表わして約1～約500、好ましくは約20～約300の範囲が適当である。

$$SV \text{ (1/hr)} = \frac{\text{時間当りの水溶液の流量 (m}^3/\text{hr)}}{\text{樹脂容積 (m}^3\text{)}}$$

また、カチオン交換樹脂層において、樹脂（Vol）に対する通過接触させるべき水溶液の量（Vol）は、水溶液中の金属カチオンの濃度によって左右されるが、一般に約200～約50,000倍、好ましくは約500～約20,000

0倍の範囲が望ましい。

またカチオン交換樹脂層中を通過する水溶液の線速度LV（m/hr）は下記式で表わして約1～約100m/hrの範囲が好適である。

$$LV \text{ (m/hr)} = \frac{\text{時間あたりの水溶液の流量 (m}^3/\text{hr)}}{\text{樹脂層の断面積 (m}^2\text{)}}$$

アニオン交換樹脂層；

この樹脂層を形成する樹脂は、第4級アンモ

ニウム基を有する強塩基性樹脂、第3級アンモニウム基を有する弱塩基性樹脂またはビニルピリジン系樹脂であることができるが、好ましくは第4級アンモニウム基を有する強塩基性樹脂であり、特に好ましいのは、第4級アンモニウム基の炭酸塩または重炭酸塩を有する樹脂である。

前記したアニオン交換樹脂は、一般にはスチレン-ジビニルベンゼン架橋共重合体をクロロメチル化後アミノ化することによって得ることができ、殊にアミノ化をトリメチルアミンを用いて行なうと第4級アンモニウム基を有する強塩基性樹脂が得られる。アニオン交換樹脂としては、前述したように強塩基性であって且つ架橋性の高い樹脂であることが好ましい。例えば

アンバーライト[®]

のIRAシリーズ（例えば、IRA-900、IRA-904）、ダイヤイ

オン[®]

のPAシリーズ（例えばPA316、PA318）などが挙げられる。これらの樹脂は一般にはC1イオン形として市販されており樹

脂層を形成するにあたっては炭酸塩又は重炭酸塩の水溶液を通過して炭酸イオン又は重炭酸イ

オン形に変換して使用する。炭酸イオン又は重炭酸イオン形への変換は樹脂層に炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液を通過したのち純水を通過して十分に水洗する方法によって行なわれる。

アニオン交換樹脂層に過酸化水素水溶液を通過せしめる温度は、約10℃以下、好ましくは-10℃～5℃の範囲が適当である。10℃を超えると過酸化水素が分解し易くなり、樹脂層中に気泡がたまり精製度が低下するので好ましくない。このアニオン交換樹脂層に通過させる水溶液の空間速度（SV）は約10～約500（1/hr）、好ましくは約20～約300（1/hr）の範囲が適当である。またアニオン交換樹脂層において樹脂（Vol）に対する通過接触させるべき水溶液の量（Vol）は水溶液中のアニオンの濃度などによって一定ではないが、一般に約200～約50,000倍、好ましくは

約500～約20,000倍の範囲が望ましい。

さらにアニオン交換樹脂層中を通過する水溶液の線速度LV（m/hr）は約4～約100m/hrの範囲が好適である。

カチオン/アニオン混床樹脂層；

この樹脂層は、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との混合樹脂層であって、前記カチオン交換樹脂と前記アニオン交換樹脂とを重量で約1：3～約3：1、好ましくは約1：2～約2：1の割合で均一に混合して層が形成される。

混床樹脂層に過酸化水素水溶液を通過せしめ

る温度は約10℃以下、好ましくは-10～5℃の範囲が適当である。10℃を超えると過酸化水素が分解し易くなり、樹脂層中に気泡がたまり精製度が低下するので好ましくない。この樹脂層に通過させる水溶液のSVは約5～約300(1/hr)、好ましくは約10～約200(1/hr)が適当であり、LV(m/hr)は約4～約100m/hrが好適である。混床樹脂層の全容積に対する水溶液量は、水溶液中のイオン

の種類や濃度によって左右されるが一般に約100倍～約30000倍、好ましくは約200倍～約10000倍の範囲が適当である。

ハロゲン含有多孔性樹脂；

ハロゲン含有多孔性樹脂としては、例えば(i)芳香族モノビニルモノマーと芳香族ポリビニルモノマーとから得られた架橋重合体のハロゲン化物；(ii)ハロゲン化芳香族モノビニルモノマーと芳香族ポリビニルモノマーとから得られた架橋重合体；または(iii)ハロゲン化芳香族モノビニルモノマー、芳香族モノビニルモノマーおよび芳香族ポリビニルモノマーから得られた架橋重合体が好ましい例として挙げられる。

上記各モノマーの具体例について説明すると、芳香族モノビニルモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエンがあり、芳香族ポリビニルモノマーとしては例えばジビニルベンゼン、トリビニルベンゼンがあり、さらにハロゲン化芳香族モノビニルモノマーとしては、例えばモノクロルスチレン、モノブロムスチレンが示さ

れる。

上記した芳香族モノビニルモノマーと芳香族ポリビニルモノマーとから得られた架橋重合体のハロゲン化物としては、例えばスチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-トリビニルベンゼン共重合体或いはビニルトルエン-ジビニルベンゼン共重合体のクロル化物またはブロム化物が好適である。かゝるクロル化またはブロム化は、上記モノマーの組合せで得られた共重合体を、例えば塩化第2鉄またはフッ化ホウ素の如き触媒の存在下に分子状塩素または分子状臭素を接触せしめることにより行なうことができる。上記の中で、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のハロゲン化物が最も本発明に適している。

前記の如くして得られたハロゲン含有多孔性樹脂は、乾燥樹脂を基準として、約10～約40重量%、好ましくは約25～約40重量%のハロゲンを含有しているのが好適である。また

上記多孔性樹脂は、連続した多孔を有しており、

その多孔の度合は、比表面積で表わして、乾燥樹脂を基準として約200～約600m²/g、より好ましくは約400～約600m²/gであるのが有利である。なお上記比表面積はBHT法(N₂)によって測定された値である。さらに上記多孔性樹脂は、乾燥樹脂を基準として連続した多孔が約0.3～約1ml/gの細孔容積を有しているものが有利である。この細孔容積は水銀圧入法によって測定された値である。

上記多孔性樹脂は、平均粒径が約0.1～約0.5mmの粒子であることが望ましい。この平均粒径とは樹脂全体の約10重量%を通し、約90重量%を網目上に残す篩目の大きさを言うものとする。

またハロゲン含有多孔性樹脂は、湿潤時の真比重が1.1～1.3、好ましくは1.1～1.2の範囲のものが有利に使用される。湿潤時の真比重が1.3を超えると多孔性樹脂の吸着能力が低下し且つ該樹脂からのハロゲンの溶出が増加するので好ましくない。

前記ハロゲン含有多孔性樹脂層に過酸化水素水溶液を通過せしめる温度は、約30℃以下、好ましくは-10～20℃の範囲が適当である。約30℃を超える温度では、ハロゲンが溶出する量が多くなるので好ましくない。この樹脂層に通過させる水溶液の空間速度(SV)は、約1～約50、好ましくは約3～約30の範囲が有利である。

またハロゲン含有多孔性樹脂層において、該樹脂(Vol)に対する通過接触させるべき水溶液の量(Vol)は、水溶液中の有機不純物の濃度などによって一定ではないが、一般に約100～約10,000倍、好ましくは約200～約3,000倍の範囲が望ましい。

またハロゲン含有多孔性樹脂層中を通過する水溶液の線速度LV(m/hr)は約1～50の範囲が適当である。

かくして本発明によれば、通常約10～約70重量%、好ましくは約20～約60重量%の過酸化水素を含む水溶液を前記各樹脂層中通

過せしめることによって、目的とする高純度の過酸化水素水溶液を得ることができる。

前記各樹脂をそれぞれカラムに充填し、このカラム中に水溶液を供給して行うのが好ましく、各カラムにおける水溶液の供給は連続で行ってもよく、また不連続で行うこともできる。

本発明において、過酸化水素水溶液中の不純物の測定は下記の方法によって行なわれる。

すなわち、カチオン不純物はフレイムレス原子吸光法によって測定され（（株）島津製作所製 AA670G型分析計使用。）、またアニオン不純物はイオンクロマト法によって測定され（DIONEX社製QIC型分析計使用。）、さらに有機不純物は、全炭素分析計（（株）島津製作所製 TOC500型）を用いて測定された。

（発明の効果）

以上本発明の精製法によれば、いずれの金属カチオンの含有量は5ppb以下、いずれのアニオンの含有量は10ppb以下且つ有機不純物の含有量は5ppm以下である極めて高純度の過

酸化水素水溶液を得ることができ、得られたこの水溶液は半導体、殊に超LSIの製造における洗浄液としてそのまゝ、或いは他の試剤と混合して使用することができる。

（実施例）

以下に実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

カチオン交換樹脂として SO_3H 型の交換基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体（商品名；アンバーライト200CH、オルガノ（株）製）を使用し、アニオン交換樹脂として第4級アンモニウム基を有する強塩基性樹脂（商品名；アンバーライトIRA-900、オルガノ（株）製）を重炭酸塩型にしたものを使用した。ハロゲン含有多孔性樹脂にはブロム化スチレンージビニルベンゼン共重合体（商品名；セパビーズSP207、三菱化成工業（株）製、表面積 $400\text{ m}^2/\text{g}$ ）を使用した。

これらの樹脂をそれぞれ10mlずつ内径10mmφ、長さ30cmのカラムに充填し、それらを直列にカチオン交換樹脂、ハロゲン含有多孔性樹脂、アニオン交換樹脂の順に接続して31%濃度（wt%）の原料過酸化水素水溶液を通液した。通液速度は500ml/hrとし、液温は8℃とした。

精製結果は表1に示す如くであり、カチオン不純物 5ppb以下、アニオン不純物 10ppb以下、有機不純物 5ppm以下が達成された。

実施例 2

実施例1と同じ樹脂を用いたがカチオン交換

樹脂とアニオン交換樹脂は容量比1/1で混合しカチオン/アニオン混床樹脂として使用した。ハロゲン含有多孔性樹脂及びカチオン/アニオン混床樹脂は内径10mmφ、長さ30cmのカラムに充填しハロゲン含有多孔性樹脂、カチオン/アニオン混床樹脂の順に接続して使用した。その他の条件は実施例1と同様である。

精製結果は表1に示す如くであり、カチオン不純物 5ppb以下、アニオン不純物 10ppb以下、有機不純物 5ppm以下が達成された。

比較例 1

実施例1においてカラムの接続順をカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、ハロゲン含有多孔性樹脂の順に変えた以外は実施例1と同じ過酸化水素水溶液を使用して実施例1と同様に処理を行なった。

精製結果は表1に示す如くであり、カチオン不純物 5ppb以下、有機不純物 5ppm以下は達成されるもののBrイオンが増加した為、アニオン不純物 10ppb以下に精製することはできなかった。

比較例 2

実施例1においてカラムの接続順をハロゲン含有多孔性樹脂、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂の順に変えた以外は実施例1と同じ過

酸化水素水溶液を使用して実施例1と同様に処理を行なった。

精製結果は表1に示す如くであり、カチオン不純物 5ppb以下、有機不純物 5ppm以下は達成されるものの SO_4 イオンが増加した為、アニオン不純物 10ppb以下に精製することはできなかった。

実施例 3

ハロゲン含有多孔性樹脂、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂は実施例1と同じ樹脂を使用した。これらの樹脂をそれぞれ10mlずつ、内径10mm、長さ30cmのカラムに充填し、それらを直列にハロゲン含有多孔性樹脂、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂の順に接続して31%濃度（wt%）の原料過酸化水素水溶液を通液した。

通液速度及び通液温度は実施例1と同じとした。精製結果は表1に示したカチオン不純物はいずれも5ppb以下、又表1に示したアニオン

(表 1)

不純物	分類	原料31wt% 過酸化水素	精製過酸化水素			
			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
Na	カチオン不純物	242 ppb	< 5ppb	< 5ppb	< 5ppb	< 5ppb
Ca	"	23 "	"	"	"	"
K	"	<10 "	"	"	"	"
Al	"	73 "	"	"	"	"
Fe	"	19 "	"	"	"	"
Cr	"	8 "	"	"	"	"
Cl	アニオン不純物	21 "	<10ppb	<10ppb	<10ppb	<10ppb
Br	"	<10 "	"	"	340 "	"
PO ₄	"	512 "	"	"	<10 "	"
SO ₄	"	15 "	"	"	"	30 "
有機不純物 (全炭素量)	有機不純物	21 ppm	< 5ppm	< 5ppm	< 5ppm	< 5ppm

不純物はいずれも 10ppb以下、有機不純物

(全炭素量)は5ppm以下であった。